

No English abstract available for RO 76824

003429596

WPI Acc No: 1982-003503/ 198213

8,10-Trans, trans-dodecane-dien-1-ol prepn. - by reacting sorbyl acetate  
with 1-trimethyl-siloxy-6-hexyl magnesium bromide in presence of  
dilithium copper tetrachloride

Patent Assignee: INST CHIMIE CLUJ-NA (CHCL-N)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
<b>RO 76824</b>	A	19810830			198213	B

Priority Applications (No Type Date): RO 92946 A 19780119

Derwent Class: E17

International Patent Class (Additional): C07C-033/02

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



CONSILIUL NAȚIONAL  
PENTRU  
ȘTIINȚA ȘI TEHNOLOGIE

OFICIUL DE STAT  
PENTRU  
INVENȚII ȘI MĂRCI

# (11) DESCRIEREA INVENȚIEI 76824

(61) Complementară la invenția nr.:

(21) Dosar nr.: 92946

(22) Data înregistrării: 19.01.1978

(30) Prioritate convențională:

(32) Data:

(33) Țara:

(31) Certificat nr.:

(45) Data publicării: 30.08.1981

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: C 07 C 33/02

(71) Solicitant:

chim. Petru Francisc Hodoșan,  
chim. Ioan Augustin Nicolae Popovici,  
Cluj-Napoca,  
biolog Maria Iacob,  
București,  
ing. Justin Ghizdavu,  
Cluj-Napoca

(72) Inventator:

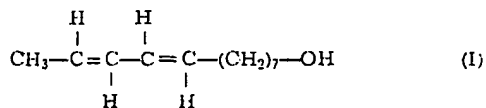
chim. Petru Francisc Hodoșan,  
chim. Ioan Augustin Nicolae Popovici,  
biolog Maria Iacob,  
ing. Justin Ghizdavu

(73) Titular:

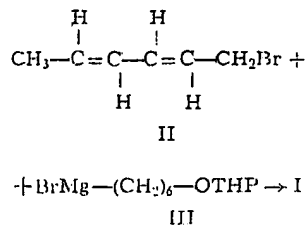
Institutul de chimie,  
Cluj-Napoca

## (54) Procedeu de preparare a 8,10-*trans-trans*-dodecadien-1-olului

Prezenta invenție se referă la un procedeu de preparare a 8,10-*trans-trans*-dodecadien-1-olului cu formula I:



Se cunoaște un procedeu de preparare a acestui compus, prin reacția dintre bromura de sorbil (II) și compusul organo-magnezian al tetrahidropiranileterului 6-brom-hexan-1-olului (III), în prezența  $\text{Li}_2\text{CuCl}_4$  drept catalizator, urmată de alcooliza produsului de reacție, conform schemei:



Procedeu menționat prezintă dezavantajul că necesită prepararea bromurii

de sorbil în condiții dificile, iar randamentul reacției de cuplare este slab.

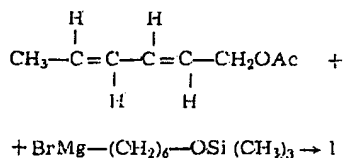
Prezenta invenție înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că se aduce în reacție acetatul de sorbil cu bromura de 1-trimetilsililoxi-6-hexilmagneziu, la temperatura de  $-78 \dots -60^\circ\text{C}$ , în prezență de  $\text{Li}_2\text{CuCl}_4$  și în mediu de amestec de tetrahidrofuran/eter etilic, apoi amestecul de reacție este prelucrat în mod cunoscut, în vederea separării produsului de reacție.

Se dă în continuare un exemplu de aplicare a invenției.

Se suspendă 3,8 g magneziu în 20 ml tetrahidrofuran anhidru și se adaugă, treptat, sub agitare și refluxare, 1-trimetilsililoxi-6-brom-hexan, dizolvat în 70 ml tetrahidrofuran anhidru. După consumarea magneziului, se adaugă 1 ml eter etilic anhidru și se răcește la o temperatură cuprinsă între  $-78$  și  $-60^\circ\text{C}$ . Se adaugă, cu agitare, 0,8 mol de  $\text{Li}_2\text{CuCl}_4$  și 16 g acetal de sorbil. Se lasă apoi să se încălzească lent la temperatura camerei și se mai agită la această temperatură 12 h. Se tratează apoi amestecul sub o soluție saturată a-

poasă de clorură de amoniu, iar după limpezire se ajustează pH-ul în jurul valorii 1, prin adăugarea de HCl concentrat. Se extrage cu eter, se spală stratul eteric cu apă pînă la reacția neutră, se usucă pe sulfat de magneziu anhidru, după care se îndepărtează eterul prin distilare în vid. Se obține un produs brut în cantitate de aproximativ 30 g. Se fierbe 2 h cu 50 ml etanol, după care se aduce la sec în vid. Produsul conține 30...33% 8,10-*trans,trans*-dodecadien-1-ol (I) și 10...12% dodecan-1,12-diol (determinat gazocromatografic). Se distilează apoi la presiune de 0,5 mm prinzind fracțiunea care trece la 90...100°C. Această fracțiune se purifică apoi prin recristalizare la -20°C din *n*-pentan, obținându-se 2,2 g produs de reacție I cu puritate de peste 90% și 5,8 g cu puritate de peste 80%. Randament total: 8 g.

Reacția de cuplare de mai sus dă rezultate mai bune dacă se folosește acetatul de sorbil:



Drept componentă de cuplare se poate folosi și compusul organo-magnezian al

6-brom-hexan-1-olului cu hidroxilul protejat cu gruparea trimetilsilil. Reacția are loc în prezența aceluiași catalizator  $\text{Li}_2\text{CuCl}_4$ , dar se declanșează la o temperatură mai joasă (aproximativ -78°C). Prin etanoliza produsului de cuplare se obține, în final, compusul cu formula I.

Procedeu, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- acetatul de sorbil se prepară mai ușor decît bromura de sorbil și fără formarea concomitentă a produselor de izomerizare alilică;
- randamentul reacției de cuplare este superior;
- se obține un produs de reacție mai ușor purificabil.

#### Revendicare

Procedeu de preparare a 8,10-*trans,trans*-dodecadien-1-olului, caracterizat prin aceea că se aduce în reacție acetatul de sorbil cu bromura de 1-trimetilsililoxi-6-hexilmagneziu, la temperatura de -78...-60°C, în prezență de  $\text{Li}_2\text{CuCl}_4$  și în mediu de amestec de tetrahidrofuran/eter etilic, apoi amestecul de reacție este prelucrat în mod cunoscut, în vederea separării produsului de reacție.

#### (56) Referințe bibliografice

Brevet, R.S.R., nr. 63900.

Președinte comisie invenții: ing. Alexandra Voicu

Examinator: chim. Pavel Șerban